

PAT-NO: JP404206602A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04206602 A
TITLE: THICK-FILM RESISTANCE
COMPOSITION

PUBN-DATE: July 28, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKAHASHI, YOSHIISA	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANAKA KIKINZOKU INTERNATL KK	N/A

APPL-NO: JP02333545

APPL-DATE: November 30, 1990

INT-CL (IPC): H01C007/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thick-film resistance composition substance whose sheet resistance value is low and whose TCR

is stable by using the following: a noble-metal powder composed of silver and palladium in a prescribed mixture ratio; and an inorganic bonding agent containing a glass frit having a specific softening point.

CONSTITUTION: The following are mixed with a vehicle in which ethyl cellulose has been dissolved to terpinol: a noble-metal powder which is composed of 44 to 47wt.% of silver and 53 to 56wt.% of palladium; and an inorganic bonding-agent powder containing a glass frit whose softening point is at 750 to 900°C and which is composed of 40 to 60wt.% of SiO₂, 10 to 20wt.% of Al₂O₃, 3 to 12wt.% of B₂O₃, 0.5 to 5wt.% of MgO and 15 to 30wt.% of Cab. At this time, titania or alumina at 1 to 25 pts.wt. is contained in the inorganic bonding agent as required. The inorganic bonding agent contains the glass frit at 10 to 120 pts.wt. against the noble-metal powder at 100 pts.wt. Then, the mixture is printed on an alumina ceramic substrate; it is baked in a conveyor furnace; an electric current is formed. A resistive paste whose resistance value is low and whose TCR is stable is obtained. Thereby, a small-sized and high-density interconnection can be realized.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑩ 公開特許公報(A) 平4-206602

⑩ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑩ 公開 平成4年(1992)7月28日
 H 01 G 7/00 L 9058-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑩ 発明の名称 厚膜抵抗組成物

⑩ 特 願 平2-333545

⑩ 出 願 平2(1990)11月30日

⑩ 発 明 者 高 橋 義 功 神奈川県厚木市飯山字台ノ岡2453番21 田中マウセイ株式
 会社厚木工場内

⑩ 出 願 人 田中マウセイ株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

明 細 書

1. 発明の名称

厚膜抵抗組成物

2. 特許請求の範囲

1. 貴金属粉末と無機結合剤とが有機ビニルに分散されてなる厚膜抵抗組成物において、

(A) 貴金属粉末が、銀44～47重量%とパラジウム53～56重量%の組成を有し、

(B) 無機結合剤が、酸化点750～900℃のガラスフリットと必要に応じてチタニアもしくはアルミナを含ませることを特徴とする厚膜抵抗組成物。

2. 無機結合剤が、貴金属粉末100重量部に対し、10～120重量部のガラスフリットであることを特徴とする請求項1に記載の厚膜抵抗組成物。

3. ガラスフリットが、重量表示でSiO₂ 40～60%、Al₂O₃ 10～20%、B₂O₃ 3～12%、CaO 5～5%、及びCaO 5～30%の組成を有することを特徴とする請求

項1～2に記載の厚膜抵抗組成物。

4. 無機結合剤が、ガラスフリットに加えて、チタニア又はアルミナを1～25重量部含有していることを特徴とする請求項1～3に記載の厚膜抵抗組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は絶縁基板上に印刷して形成して該基板上に印刷抵抗体を形成するための厚膜抵抗組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来の厚膜回路においては印刷抵抗体形成に導電粒子として酸化ルテニウムないしはバイロクロア型のルテニウム酸鉛又は、ルテニウム酸ビスチスを用いたルテニウム系抵抗ペーストが一般に広く使用されている。ルテニウム系の抵抗ペーストは、上記の導電成分とガラスフリットを有機ビニルに分散させてなり、導電成分とガラスの配合比を変えることにより所望の抵抗値を得ることができる。又、抵抗の温度係数(以下TMRと呼ぶ)

を調整する目的で、 Cu 、 O 、 MnO 、 Al 、 O 、 TiO 、 ZrO 等の無機添加物を加えることが一般に行われている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ルチニウム系ペーストを用いて抵抗形成する場合、低い抵抗値の範囲が3〜50 $\mu\Omega/\square$ 10 μm までである。それ故、低抵抗として高いものが要求される電気回路の記録においては膜厚を厚くしたり、スタエア数を少なくしている。そのため抵抗体を広い面積で印刷しなければならず厚膜配線板の小型化・高密度が困難である。

一方、ルチニウム系低抵抗ペーストの代わりにAgPd系ペーストを用いることも考えられるが、TCRが大きすぎて、抵抗体として望まれる精度が得られにくい。

本発明は上記の課題点を解決し、シート抵抗値が0.1〜300 Ω/\square 10 μm の範囲であり、かつTCRが±50ppmを有する印刷抵抗体を形成するための厚膜抵抗組成物を提供することを目的とする。

μmで表面積が1〜10 m^2/\square のものがよきわしい。

該貴金属粉末とともに本発明に係わる抵抗組成物を構成する無機結合剤粉末は少なくともガラスフリットを含んでおり、必要に応じてチタニアないしはアルミナを含んでもよい。

前記無機結合剤の配合量は、所望の抵抗値を得るように増減すればよいが本発明の用途では、貴金属粉末100重量部に対し10〜120重量部の範囲が好ましい。

本発明で使用されるガラスフリットは750〜900℃に軟化点がある非晶質ガラスでその組成が重量%でSiO₂40〜60、Al₂O₃10〜20、B₂O₃2〜12、MgO0.5〜5、CaO1.5〜3.0であり更に好ましくは重量%でSiO₂50〜60、Al₂O₃12〜18、B₂O₃5〜10、MgO2〜5、CaO1.8〜3.0のもので750〜850℃の軟化点を有するものである。

金属酸化物としてはチタニアないしはアルミナ

【課題を解決するための手段】

本発明は貴金属粉末と無機結合剤とが有機ビニルに分散せられてなる厚膜抵抗組成物において、

(A) 貴金属粉末が、銀44〜47重量%とパラジウム53〜56重量%の組成を有し、

(B) 無機結合剤が、軟化点750〜900℃のガラスフリットと必要に応じてチタニアもしくはアルミナを含ませることを特徴とする厚膜抵抗組成物である。

本発明における抵抗組成物は銀及びパラジウムからなる貴金属粉末を含有している。これらの金属成分比は重量比で銀パラジウムが47/53〜44/56である。又、銀とパラジウムは、銀粉末とパラジウム粉末の混合物を用いてもよく、銀とパラジウムの合金粉末でもよい。使用される銀粉末は平均粒径が0.5〜7 μm で表面積が0.5〜3 m^2/\square のものが、パラジウム粉末は平均粒径が0.1〜1.5 μm でその表面積が0.5〜20 m^2/\square のものがそれぞれ好ましい。

又、合金粉末の場合は、平均粒径が0.1〜5

μm以下で表面積が0.1 m^2/\square 以下の微細粉が効果的である。しかしながら多少粒径が大きいものを用いても、さらにアルミナ、チタニア等の有機化合物を用いても所望の特性は十分確保される。

また、金属酸化物の含有量は、1〜25重量%が効果的である。

貴金属粉及び無機結合剤を分散させる有機ビニルは、エチルセルロース、アクリル樹脂等の樹脂をタービネオール、ブチルカルビトール、パインオイル等の有機溶剤に溶解したものが好ましく用いられ、配合量は、20〜120重量部程度が望ましい。

【作用】

このような構成から成る本発明の抵抗組成物をアルミナセラミックス基板上へ印刷し、乾燥の後、800〜900℃で約5〜30分焼成して抵抗組成物が焼成された回路基板が作成される。

このように作成された本発明の抵抗組成物が使

成された回路基板では抵抗値レンジ0.1〜30Ω/□/10μm以下かつTCRが±50ppm以内におさまっている。

一般にAgPd合金のTCR特性においてAgPd比が40/60前後で極めてTCRが低くなる領域がある。本発明ではこの性質を利用してAg及びPdからなる貴金属粉末を導電粒子とし、抵抗値調整に特定の低抵抗化点ガラス及び金属酸化物を組み合わせ無機結合剤とすることにより抵抗値範囲0.1〜30ΩでTCRが±50ppmを有する抵抗ペーストを提供せんとするものである。

ここにおいて特定のガラスフリットを用いた理由としては850℃前後で焼成される際、抵抗値の変動をできるだけ小さく抑えるためであり、0.1〜30Ωの範囲でTCRを安定して小さく抑えるためである。この無機酸化物を低抵抗化点として用いる理由として焼成時の抵抗値の変動等による異常値の発生を防止するためである。

〔実施例〕

以下実施例に基づいて本発明をより詳細に説明

するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

エチルセルロースをタービネオールに溶解したビヒクル中に微細に分散された貴金属粉末と無機結合剤粉末を第2表に示すような配合比で混合し、濃縮分散した厚膜抵抗組成物を96%アルミナセラミックス基板の上に印刷し、コンベア炉中でピーク温度850℃における10分間の焼成を1回行い、膜厚7〜14μmの電気回路を形成した。ガラスフリットとして第1表B、C、Dの組成を有するSiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、CaO系ガラスを用いた組成物（実施例）と低抵抗化点を有するガラスフリットAを用いた組成物及びAg/Pd比を44/56〜47/53以外の範囲で作成した組成物（比較例）を使用した。

（以下空白）

第1表

	組成(重量%)						焼成点 (℃)
	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO	MgO	CaO
A	69	3.5	0.5	10	1.7	—	—
B	—	50	12	10	—	5	29
C	—	55	16	9	—	3	1.7
D	—	58	15	6	—	2	16

第2表

	貴金属粉末						ガラスフリット				焼成時		ビヒクル
	Ag	Pd	A	B	C	D	A	B	C	D	チタニア	アルミナ	
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	
第1	45	55	—	—	—	12.3	—	—	—	—	—	—	25
第2	45	55	—	29.6	—	—	—	—	—	—	1.9	—	54
第3	45	55	—	—	—	48.9	—	—	—	—	—	6.9	6.7
第4	45	55	—	—	11.6	7	—	23.7	—	—	—	—	11.3
第5	46	54	—	—	—	12.3	—	—	—	—	—	—	25
第6	47	53	—	12.3	—	—	—	—	—	—	—	—	25
第7	44	56	—	—	12.3	—	—	—	—	—	—	—	25
第8	45	55	12.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25
第9	45	55	24.5	—	—	—	—	—	—	—	4.9	—	46
第10	48	52	—	—	—	12.3	—	—	—	—	—	—	25
第11	49	51	—	—	—	12.3	—	—	—	—	—	—	25
第12	43	57	—	—	—	12.3	—	—	—	—	—	—	25

第3表

		特 性		
		シート抵抗 (Ω/\square)	H ₀ ETCR (ppm/°C)	C ₀ IdTCR (ppm/°C)
実 施 例	1	0.085	-11	8
	2	0.597	-8	32
	3	2.83	-2	35
	4	29.7	-9	36
	5	0.098	-11	41
	6	0.099	14	46
	7	0.116	-20	48
比 較 例	1	0.088	139	177
	2	0.289	72	151
	3	0.092	223	302
	4	0.099	167	201
	5	0.095	-66	-3

い抵抗値が要求される場合においても従来のルテニウム系で行っていたような膜厚を厚くし、スタエテ数を少なくすることなく小型かつ高密度な配線が可能とする。

第3表から明らかな通り、本実施例によるAg/Pd比(重量%)44/56~47/53の範囲において750~900°Cの高軟化点を有するSiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-MgO-CaO系ガラスフリットを用いた抵抗体組成物はTCRが±50ppm以内である。

一方、Ag/Pd比が44/56~47/53の範囲以外の組成の抵抗体組成物はTCRが±50ppmの範囲を離れている。さらにAg/Pd比は45/55とし、ガラスフリットとして従来まで厚膜ペーストに広く使用されてきた低軟化点ガラスを用いた抵抗体組成物では、同じくTCRが±50ppmを離れてしまう。

【発明の効果】

本発明ではAg/Pd粉を導電粒子として用い、高軟化点を有するガラスフリットとを含んで成る抵抗体組成物が焼成により抵抗値が、1~30 Ω/\square 、及びTCRが±50ppm以内の特性を有する。

これにより、厚膜配線において抵抗体として低